

К. УРОВ

ПОЗДНЕЭПИГЕНЕТИЧНЫЕ (ГИПЕРГЕННЫЕ?) БИТУМОИДЫ  
В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ

Разработанное для нефтематеринских пород (приближающихся к главной зоне нефтеобразования, нефтепроизводящих и нефтепроизводивших) разделение битумоидов на типы (сингенетические, эпигенетические, а также их дериваты — смешанные, остаточные, параавтохтонные) и установленные для них диагностические признаки позволяют оценивать, в том числе количественно [1], вклад отдельных разностей в суммарный битумоид седимента. Указанные отложения, как правило, приурочены к глубинам, где влиянием гипергенеза можно пренебречь.

Типичные же горючие сланцы залегают неглубоко (обычно на глубине до нескольких сотен метров) и начиная со стадии мезокатагенеза теряют один из основных признаков — способность органического вещества (ОВ) генерировать при термической деструкции значительное количество жидких органических продуктов (вследствие реализации этого потенциала).

В ходе систематического исследования горючих сланцев выяснилось, что на основании имеющихся критериев невозможно определенно отнести растворимую часть ОВ целого ряда сланцев ни к одному из выделенных для нефтематеринских пород типов битумоидов. Так, выход битумоида на ОВ сузакских горючих сланцев Узбекистана [2] и девонских сланцев Коми АССР [3] доходит, соответственно, до 14 и 22%, на основании чего, исходя из закономерности Успенского—Вассоевича [4], растворимую часть ОВ указанных сланцев следовало бы относить к эпибитумоидам. Однако по содержанию гетероэлементов (8—23%) и гетероатомных соединений (50—90%) они характеризуются как сингенетические. То же относится к пермским сланцам месторождения Ирати в Бразилии: выход битумоида 17,4% на органический углерод, содержание в битумоиде неуглеводородных компонентов 52,3% [5].

Далее, хотя по элементному и групповому химическому составу битумоиды подавляющей части горючих сланцев должны быть отнесены к сингенетическим, часто по индивидуальному химическому составу они настолько отличаются от нерастворимой части органического вещества (НОВ), что предполагать их генетическую связь трудно. Например, если в НОВ кукерсита, по данным различных исследований, преобладают алифатические цепи  $C_7—C_{17}$  [6, 7], то в битумоиде —  $C_{19}—C_{25}$  [8, 9]. *n*-Алканы битумоида вендского сланца ЭССР характеризуются концентрационным максимумом в области  $C_{25}—C_{27}$  при преобладании «нечетных» гомологов [10]. Последнее служит признаком наземного происхождения биопродукции [11], которой в венде, однако, не было.

Кероген среднеазиатских нижнеэоценовых сланцев в целом единообразен по составу, в том числе петрографически, и глубоко преобразован, но битумоиды из сланцев отдельных участков и даже слоев одного участка различаются существенно, и в них хорошо сохранились особенности исходного биологического материала: коэффициент нечетности (КН) *n*-алканов 1,3—1,6, алифатических кетонов в среднем 1,2, коэффициент четности насыщенных жирных кислот 1,7. Неясно также, как



в битумоидах ордовикских кукерсита [12] и диктионемового сланца [9], а также черных сланцев Румынии [13] могли сохраниться химически неустойчивые непредельные алифатические углеводороды (УВ), а в образованиях докембрия — ненасыщенные стероиды [14]. С трудом поддается объяснению присутствие олеиновой и других непредельных жирных кислот в битумоидах не только диктионемового сланца [15], но и высокометаморфизированного рифейского сланца Восточной Сибири [10]. Ведь известно, что докембрийские отложения сформировались в восстановительной среде [16], а в современных осадках непредельные кислоты исчезают уже в верхних слоях седимента [17, 18]. Что касается насыщенных жирных кислот, то независимо от возраста и степени катагенетической преобразованности большинства сланцев, включая докембрийские графитоидные, в их битумоидах доминируют характерные для низших организмов кислоты  $C_{16}$  и  $C_{18}$ , а в целом по составу жирные кислоты битумоидов соответствуют содержащимся в современных осадках [17, 19]. Трудно объяснить также присутствие в нижнепалеозойских сланцах [20—22] и докембрийских отложениях [23, 24] углеводов и углеводных структур, низкая биохимическая и термическая устойчивость которых хорошо известна, равно как и присутствие аминокислот не только в фанерозойских сланцах и сланцеподобных породах [25, 26], но и в докембрийских [14, 24, 27—29]. К тому же среди аминокислот термодegradированного рифейского сланца Иркутской области преобладает один из термически наименее устойчивых — лизин [29], тогда как термолабильность аминокислот усложняет даже их анализ методом тонкослойной хроматографии [30]. Правда, и углеводы, и аминокислоты обычно определяют в продуктах гидролиза ОВ породы; вследствие высокой активности связывание указанных соединений с макромолекулярной матрицей ОВ закономерно, но вряд ли их термостабильность может в результате этого повыситься в достаточной мере.

И, наконец, кроме несоответствий в химическом составе битумоидов и НОВ, явное несоответствие часто наблюдается и между составами отдельных групповых компонентов битумоидов, особенно деградированных *n*-алканов с КН около единицы и мало отличающихся от содержащихся в неизменной биосинтетической продукции жирных кислот с ярко выраженным преобладанием  $C_{16}$  и  $C_{18}$  (юрский сланец Чаганского месторождения [31], девонские сланцы Ухтинского [3] и Селенняхского месторождений и многие другие). В битумоидах высокометаморфизированных докембрийских сланцев Иркутской области, наряду с *n*-алканами и кислотами указанных типов содержатся метил-*n*-алкилкетоны с КН до 9, что сближает их с кетонами растений [32], а изопреноидные алканы составляют в области  $C_{14}$ — $C_{20}$  50—80% от количества *n*-алканов, хотя установлено, что с углублением катагенеза их содержание в битумоиде быстро убывает [33]. Насыщенные алифатические кетоны битумоида кукерсита характеризуются наличием двух концентрационных максимумов (у  $C_{18}$ — $C_{20}$  и  $C_{24}$ — $C_{26}$ ), *n*-алканы — одного (у  $C_{19}$ — $C_{25}$ ), «четные» кетоны превалируют [8].

Правомерно поэтому допущение, что наряду с классическими син- и эпибитумоидами в горючих сланцах присутствуют растворимые органические соединения иного происхождения.

В дополнение к общепризнанным рассмотрим еще два возможных механизма генерации и преобразования битумоидов.

Во-первых, привнос ОВ и изменение состава битумоида фильтрующимися через залежь подземными водами. Имеются определенные данные, свидетельствующие о существенной роли подземных вод в минералообразовании в горючих сланцах [34—38], но влияние этих вод на ОВ горючих сланцев систематически не исследовалось. Выказано мнение, что катагенетическое преобразование вещества некоторых неметаморфизированных черных металлоносных сланцев протекало под воздействием водных растворов при температуре не выше 60°C [37]. Установлено, что в областях развития карста [39] и сбросов [40] кероген кукерсита существенно преобразован.



*n*-Алканы битумоида кукерсита по составу имеют мало общего с алифатическими цепями в НОВ, но очень схожи с *n*-алканами близзалегающего песчаника леэтсеского горизонта, шахтных вод и почвы сланцевого бассейна в невегетационный период [9], что свидетельствует в пользу гидротранспортного происхождения парафинов битумоида сланца. Наблюдается корреляция между составом почвенных *n*-алканов и составом соответствующей фракции битумоида вендского сланца ЭССР [10]. В экстрагирующей части ОВ леэтсеского песчаника, равно как и кукерсита и диктионемового сланца, идентифицированы непредельные алифатические углеводороды (УВ). Отметим, что при добыче кукерсита на 1 т сланца откачивается 8 м<sup>3</sup> шахтных вод [40]; разумеется, лишь небольшая их часть может фильтроваться непосредственно через ненарушенный слой сланца.

Скорость преобразования ОВ возрастает при его контакте с термальными водами: кероген может деградировать вплоть до генерации нефти [41], из рассеянного ОВ образуются как УВ, так и кислородсодержащие соединения [42]. Имеется также мнение, что формирование месторождений шунгита связано с перетолжением углеродистого вещества из гидротермальных растворов [43].

Итак, привнос и преобразование ОВ подземными водами могут играть немаловажную роль в формировании битумоидов горючих сланцев.

Второй возможный путь неогенеза битумоида — действие микроорганизмов (бактерий, актиномицетов, низших грибов и др.) на сланец, в том числе и на содержащийся в нем битумоид.

Ассимиляция УВ нефтей микроорганизмами известна давно [44]. Она наблюдается в нефтяных месторождениях на глубинах более 1300 м [4, с. 451]. При этом биodeградации подвергаются преимущественно парафиновые УВ и нефть обогащается нафтеновыми УВ и асфальтоподобными веществами [45—47]. Предполагается, что битуминозные пески Канады — это продукт биотрансформации нефти [46], более того, показано, что битум можно извлекать из них при помощи микроорганизмов [48]. В современных осадках бактерии обнаружены на глубине 140 м [49], а биохимическое образование метана возможно на глубине по меньшей мере 300—350 м [50]. Микроорганизмы найдены также в каменных углях; показано, что уголь может служить им питательной средой [51].

Очевидно, аналогичным образом микроорганизмы могут усваивать и битумоиды горючих сланцев, во всяком случае их алкановую фракцию. Более того, имеются данные, что микробиологическому воздействию подвергается ОВ сланцев в целом [52, 53]. Сообщалось, что в отобранном в стерильных условиях образце кукерсита обнаружен анаэроб *Clostridium pasteurianum*, вызывающий маслянокислое брожение и фиксирующий азот воздуха [54]; показано, что кероген кукерсита подвергается действию сульфатвосстанавливающих бактерий [55]. В сочетании с метанообразующей микрофлорой они усваивают также ОВ ряда других сланцев [56]. Гипергенное преобразование кашпирского сланца сопровождается обогащением его битумоида асфальтеновой фракцией [57], возможно, тоже при участии микроорганизмов. В битумоидах многих сланцев, в том числе докембрийских и нижнекембрийских [58], преобладают алканы с термически менее устойчивой изоструктурой, свойственные бактериальной биопродукции [59]. Предполагается, что присутствующие в битумоидах некоторых сланцев *n*-алкены имеют бактериальное происхождение [60].

Итак, нет сомнения в том, что ОВ сланцев не инертно к действию микроорганизмов, а битумоиды сланцев несут следы их недавней деятельности. Большинство горючих сланцев залегают неглубоко, там где условия благоприятны для развития микроорганизмов, верхняя температурная граница распространения которых оценивается в 60—70° [45] и приблизительно соответствует началу нефтеобразования, т. е. началу реализации керогеном сланцев своих потенциальных возможностей генерировать жидкие и газообразные органические продукты.



Допуская присутствие в битумоидах горючих сланцев разностей, берущих начало от более поздней биопродукции, привнесенной в залежь фильтрующимися водами или синтезированной на месте микроорганизмами на базе седиментита как субстрата, можно объяснить многие особенности состава экстрагирующейся части ОВ сланцев. Так, аномально высокое содержание битумоида в ОВ некоторых сланцев (напр., сузакских Средней Азии) можно в таком случае рассматривать как результат его новообразования; при этом преобладание гетероатомных соединений в битумоиде закономерно, равно как и несоответствие его состава составу НОВ. В жирных кислотах как непосредственном биосинтетическом продукте химические особенности биоматериала должны сохраняться лучше, чем в *n*-алканах, что действительно наблюдается в битумоидах большей части сланцев. Присутствие в битумоидах ряда сланцев [61—63] насыщенных дикарбоновых кислот — возможное последствие биохимического окисления монокарбоновых жирных кислот [64] и парафинов [4, с. 449], что обнаруживается и в современных осадках [65, 66]. Закономерно также обогащение битумоидов при их глубокой биотрансформированности изопреноидными алканами (диктионемовый сланец ЭССР [67] и др.), поскольку *n*-алканы усваиваются бактериями в первую очередь. Нормальным в таком случае представляется и присутствие в битумоидах сланцев, даже докембрийских графитоидных, неопредельных УВ, ненасыщенных жирных кислот, аминокислот, углеводов, стероидов и других химически и термически неустойчивых продуктов биосинтеза.

И, наконец, вторичное преобразование ОВ сланца уже сформировавшейся залежи может быть причиной давно обсуждающегося совершенно различного состава кукурсита и диктионемового сланца ЭССР, месторождения которых совмещены территориально и близки по времени образования (ордовик). Вследствие перерыва в осадконакоплении после формирования пачки диктионемовых сланцев, о котором свидетельствует размыв поверхности этих сланцев и принадлежность вышележащего горизонта к продуктам новой трансгрессии моря [68], могли создаться благоприятные условия для развития гипергенных процессов, включая микробиологическое новообразование битумоида и преобразование НОВ. Судя по относительной концентрации малых элементов в диктионемовом сланце и кукурсите, суммарные (аэробные и анаэробные) окислительные потери ОВ [69] были в первом случае более значительны; не исключено, что они могли иметь место не только на стадии седиментогенеза, но и в более поздний период истории осадка. Консервации ОВ кукурсита, кроме прочих факторов, могла способствовать ранняя цементация его преимущественно карбонатной минеральной части, по-видимому, также протекавшая при участии микроорганизмов [70, 71]; изначально низкая проницаемость глин меняется медленнее (их пористость на глубине 500 м составляет около 50% первоначальной [72]).

Исходя из изложенного представляется целесообразным в дополнение к автохтонному сингенетичному и аллохтонному эпигенетичному (типа нефтяного, преимущественно углеводородного) видам битумоидов горючих сланцев добавить еще два: аллохтонно-эпигенетичный — образовавшийся в результате поступления ОВ с подземными и поверхностными водами и относительно обогащенный полярными гетероатомными соединениями вследствие их повышенной растворимости в воде, и автохтонно-эпигенетичный — представляющий собой продукт деятельности микроорганизмов на базе сланца как субстрата и возможного химического (окисление, гидролиз, восстановление) преобразования ОВ водными растворами.

Эти виды битумоида можно условно отнести к гипергенным\*, если понимать гипергенез в широком смысле, т. е. как преобразование пород

\* По аналогии с син- и эпигенетичными, по-видимому, лучше «гипергенетичный».



не только в поверхностном слое земной коры, но и в более глубоких горизонтах, точнее, в пределах всей зоны хотя бы минимального проникновения поверхностных вод, иногда до нескольких сотен метров [73]. При этом подразумевается, что, при наличии необходимых условий, гипергенез может иметь место в течение всей геологической истории осадка после седиментогенеза.

Основываясь на изложенном, можно выделить следующие генетические типы битумоидов горючих сланцев, в различных комбинациях составляющие реально существующие битумоиды:

- 1) сингенетичный (первичный автохтонный);
- 2) аллохтонно-эпигенетичный типа нефтяного миграционного;
- 3) аллохтонно-эпигенетичный водопринесный, не связанный с нефтеобразовательными процессами;
- 4) автохтонно-эпигенетичный (микробиальный и хемогенный).

Вопросы воздействия микроорганизмов на ОВ горючих сланцев и переноса органических соединений фильтрующимися через залежь водами в настоящее время изучены совершенно недостаточно; необходимость развития исследований в этом направлении очевидна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жузе Н. Г. К оценке эпигенетичных примесей в битумоидах и балансовых потерь при вторичной миграции нефти. Л., 1982 (Рукопись деп. в ВИНТИ, № 2474-82).
2. Уров К. Э., Авазатов Х. Б., Листрем А. И. Геохимические особенности нижнеозоновых горючих сланцев Западного Узбекистана. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978, с. 133—140.
3. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества девонского и юрского горючих сланцев Ухтинского месторождения. — Химия тв. топлива, 1977, № 2, 71—77.
4. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., 1962.
5. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., 1982.
6. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислого окисления керогена кукурерита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 172—179.
7. Уров К. Э. Термическое разложение керогена в присутствии галогенидов аммония. — Химия тв. топлива, 1978, № 1, 27—31.
8. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукурерита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 182—189.
9. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Углеводороды в осадочном покрове на территории Эстонского сланцевого месторождения. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 292—298.
10. Уров К., Листрем А., Яанус А. Сравнительная характеристика органического вещества докембрийских сланцев Эстонской ССР и Иркутской области. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 2, 71—79.
11. Mathews R. T., Igual X. P., Jackson K. S., Johns R. B. Hydrocarbons and fatty acids in the Evergreen Shale, Surat Basin, Queensland, Australia. — Geochim. cosmochim. acta, 1972, 36, N 8, 885—896.
12. Уров К., Ряндур А., Клесмент И., Эйзен О. Алифатические углеводороды в кукурерите и близлежащей среде. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1976, 25, № 3, 179—186.
13. Filipescu M. G., Botez C., Movillanu A., Nacu D., Cabe I. Unele aspecte privind colorația sîturilor negre de la Covasna. — Bul. Instr. politehn. Iași, 1972, Sec. 2, 18, N 3—4, 9—19.
14. Сидоренко Св. А., Теняков В. А. Геологические, геохимические и генетические аспекты интерпретации химической природы углеродистого вещества биолитогенных образований докембрия. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев». Тез. докл. Таллин, 1982, с. 159—161.
15. Бондарь Е., Вески Р. Ненасыщенные жирные кислоты в битумоиде ордовикского диктионемового горючего сланца. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, 251—255.



16. *Сердюченко Д. П., Созинов Н. А.* Роль углеродистого вещества в формировании седиментогенных месторождений докембрия. — В кн.: Литология и осадочная геология докембрия. X Всесоюз. литол. совещ. Тез. докл. М., 1973, с. 349—351.
17. *Matsuda H., Koyama T.* Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediment. I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. — *Geochim. cosmochim. acta*, 1977, 41, N 6, 777—783.
18. *Van Vleet E. S., Quinn J. G.* Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. — *Geochim. cosmochim. acta*, 1979, 43, N 3, 289—303.
19. *Simoneit B. R. T.* Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. — *Geochim. cosmochim. acta*, 1977, 41, N 4, 289—303.
20. *Виноградов А. П., Бойченко Е. А.* Пектины в древних породах. — Рефераты научно-исследовательских работ за 1944 г. АН СССР. Отд. хим. н., с. 173.
21. *Наппа Л., Фомина А.* О продуктах гидролиза керогена кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. н., 1965, 14, № 1, 163—165.
22. *Бурлов В. В., Яковлев В. И., Кутуев Р. Х., Проскураков В. А.* К вопросу об углеводных структурных элементах керогена прибалтийского горючего сланца. Л., 1977 (Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3425-77).
23. *Swain F. M., Pakalns G. V., Bratt J. G.* Possible taxonomic interpretation of some Palaeozoic and Precambrian carbohydrate residues. — In: *Advances in Organic Geochemistry 1966*, Oxford, 1968, p. 461—483.
24. *Prashnowsky A. A., Oberlies F.* Über Lebenszeugnisse im Präkambrium Afrikas und Südamerikas. — In: *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Oxford, 1972, p. 683—698.
25. *Наппа Л. А., Фомина А. С., Кивимяги Э. К., Куузик М. Г., Иконописцева С. Г.* Азотистые вещества диктионемового сланца ЭССР. — *Химия тв. топлива*, 1975, № 4, 98—103.
26. *Семенова З. В., Кожевина Л. П., Тутурина В. В.* Аминокислотный состав гидролизатов сапропелита. — *Химия тв. топлива*, 1975, № 5, 49—53.
27. *Хейр П. Е.* Геохимия протеинов, пептидов и аминокислот. — В кн.: *Органическая геохимия*, Л., 1974, с. 330—355.
28. *Войткевич Г. В., Зеленщикова К. Х., Лебедько Г. И., Пояркова И. Ф.* Остатки жизнедеятельности организмов в докембрии юго-восточного склона Воронежского кристаллического массива. — *Докл. АН СССР*, 1975, 224, № 3, 689—690.
29. *Уров К. Э., Клесмент И. Р.* Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества докембрийских и нижнепалеозойских сланцев. — *Геохимия*, 1979, № 11, 1679—1686.
30. *Likussar W., Gagliardi E., Fischer J.* Dünnschichtchromatographie von Aminosäuren in Bitumina. III. Tiroler Ölschiefer. — *Sci. pharm.*, 1981, 49, N 4, 441—449.
31. *Клесмент И., Побуль Л., Куузик М.* Характеристика битумоидов горючего сланца Чаганского месторождения Оренбургской области. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, 30, № 3, 187—193.
32. *Eglinton O., Hamilton R.* Leaf epicuticular waxes. — *Science*, 1967, 156, N 3780, 1322—1335.
33. *Albrecht P., Vandenbroucke M., Mandengué M.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. — *Geochim. cosmochim. acta*, 1976, 40, N 7, 791—799.
34. *Илларионов И. К.* Роль подземных вод в образовании гипергенного сидерита месторождений фосфоритов и горючих сланцев Среднего Поволжья. — *Тр. Воронежск. ун-та*, 1957, вып. 58, с. 35—48.
35. *Тихомирова Е. С.* К вопросу о геохимической подвижности элементов при образовании сульфидных конкреций в сланценосных отложениях Волжского и Прибалтийского бассейнов. — *Докл. АН СССР*, 1960, 135, № 6, 1501—1504.
36. *Srivastava R. N.* Phosphatic nodules in the carbonaceous shales of Lower Tal Beds. — *Misc. Publ. Geol. Surv. India*, 1972, N 15, 215—254.
37. *Альтгаузен М. Н.* Катагенетическое перераспределение вещества древних металлоносных черных сланцев. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев», с. 10—11.



38. Зыков И. А., Горький Ю. И., Рогачева Л. П., Лосева С. В., Жицкая З. В. О влиянии состава горючих сланцев Припятского прогиба на их физические свойства и содержание некоторых элементов. — Там же, с. 75—76.
39. Левин А. С. О вторичных изменениях горючих сланцев Ленинградского месторождения. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 1, 125—129.
40. Бауков С. С. Кукерситы Эстонской ССР и Ленинградской области. — В кн.: Формации горючих сланцев (методы изучения и генетическая классификация). Таллин, 1973, с. 17—38.
41. Simoneit B. R. T. Hydrothermal effects on diatomaceous sediments in Guaymas Basin, Gulf of California: genesis of petroleum and degradation of protokerogen. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев», с. 163—164.
42. Соколова Н. Т., Карякин А. В., Ефимова Н. Ф., Кремнева М. А. Рассеянное органическое вещество в гидротермальном минералообразовании. — Геохимия, 1979, № 11, 1687—1697.
43. Фирсова С. О., Бочек Л. И., Сидоренко Св. А. Оптическое изучение углеродистых веществ (шунгитов и графитов) докембрия. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев», с. 184—186.
44. Таусон В. О. К вопросу об усвоении парафина микроорганизмами. — Журн. Русск. ботан. о-ва, 1925, 9, 161—176 (Приводится по: Таусон В. О. Основные положения растительной биоэнергетики. М.—Л., 1950, с. 138).
45. Philippi G. T. On the depth, time and mechanism of origin of the heavy to medium-gravity naphthenic crude oils. — Geochim. cosmochim. acta, 1977, 41, N 1, 33—52.
46. Rubinstein I., Strausz O. P., Spyczerelle C., Crawford R. J., Westlake D. W. S. The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study. — Geochim. cosmochim. acta, 1977, 41, N 9, 1341—1353.
47. Забродина М. И., Арефьев О. А., Макушина В. М., Петров Ал. А. Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе. — Нефтехимия, 1978, 18, № 2, 280—290.
48. Zajic J. E., Gerson D. F. Microbial extraction of bitumen from Athabasca oil sand. — In: Oil Sand and Oil Shale Chem. Proc. Symp. 2nd Ann. Joint Meet. Chem. Inst. Can. and Amer. Chem. Soc., Montreal, 1977. New York, 1978, p. 145—161.
49. Smith P. V. Studies of origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediments. — Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1954, 38, N 3, 377—404.
50. Авров В. П., Галимов Э. М. О микробиологической природе метановой залежи, обнаруженной на значительной глубине. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5, 1203—1205.
51. Ponsford A. P. Microbiological activity in relation to coal utilisation. Part II. Coal and hydrocarbons. — Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1966, 30, N 2, 41—71.
52. Findley J., Appleman M. D., Yen T. F. Degradation of oil shale by sulfur-oxidizing bacteria. — Appl. Microbiol., 1974, N 3, 460—464.
53. Yen T. F. Microbial oil shale extraction. — In: Microb. Energy Convers. Proc. Semin., Göttingen, 1976. Oxford, 1977, p. 309—328.
54. Косевников А. В., Первушинская Н. А. Бактерии в горючих сланцах. — Тр. ВНИИПС, 1960, вып. 9, с. 295.
55. Юсупова И. Ф. Органическое вещество кукерсита в водородных процессах. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев», с. 206—207.
56. Германов А. И., Борзенков И. А., Юсупова И. Ф. Преобразование органического вещества осадочных толщ в подземной биосфере при биогенных сульфатредукции и метанообразовании. — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза, М., 1982, с. 79—82.
57. Гонцов А. А., Курбатова Е. Г., Хрусталева Г. К. Об устойчивости керогена горючих сланцев при гипергенезе. — В кн.: Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев», Тез. докл. Таллин, 1978, с. 36—37.
58. Корчагина Ю. И., Дымова Н. Л., Митюшин Н. В., Фадеева Н. П., Храмова Е. В. Углеводороды в древних толщах (на примере докембрийских и нижнекембрийских отложений Сибирской платформы). — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза, с. 101—108.
59. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., 1981, с. 55.



60. Клесмент И. Р., Уров К. Э. К биогеохимии горючих сланцев по данным о составе их битумоидов и нерастворимой части органического вещества. — В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. Мат. VIII Междунар. конгр. по органич. геохимии. М., 1982, с. 179—186.
61. Palu V., Bondar J., Veski R., Fomina A. *n*-Alkanes, monocarboxylic and  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids in the extract of Mandra oil shale. — Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 1979, 32, N 4, 505—508.
62. Побуль Л., Клесмент И. Исследование балхашита. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 75—83.
63. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 1. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 25—32.
64. Черкасова Л. С., Мережинский М. Ф. Обмен жиров и липидов. Минск, 1961, с. 309.
65. Johns R. B., Onder O. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. — Geochim. cosmochim. acta, 1975, 39, 129—136.
66. Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J. Microbial lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. — Geochim. cosmochim. acta, 1980, 44, N 8, 1133—1143.
67. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Особенности органического вещества диктионемовых сланцев. — Бюлл. «Горючие сланцы», 1976, № 6, 20—25.
68. Котлуков В. А. Общая характеристика этапов сланцеобразования на территории Европейской части СССР. — В кн.: Прогноз горючих сланцев Европейской части СССР. Таллин, 1974, с. 7—14.  
Европейской части СССР. Таллин, 1974, с. 7—14.
69. Неручев С. Г., Климова Л. И. О возможности биогенного накопления в осадках Р, V и U и некоторых других элементов и определении аэробных окислительных потерь органического вещества. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М., 1979, с. 39—56.
70. Friedman G. M. The making and unmaking of limestones or the downs and ups of porosity. — J. Sed. Petr., 1975, 45, N 2, 379—398.
71. Sayles F. L., Manheim F. T. Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: Results from the Deep Sea Drilling Project. — Geochim. cosmochim. acta, 1975, 39, N 1, 103—127.
72. Вассоевич Н. Б. Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков. — Новости нефтяной техники (Геология), 1960, № 4, 11—15.
73. Геологический словарь т. 1. М., 1973, с. 159.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Поступила в редакцию  
10.10.1983

К. УРОВ

#### LATE-EPIGENETIC (HYPERGENETIC?) BITUMENS IN OIL SHALES

It is often impossible to attribute the soluble part of oil shales organic matter (bitumen) to one of the two bitumen types characteristic of oil parent rocks (syngenetic bitumens and epigenetic bitumens of the oil migration type) because of its abnormally high proportion in the organic part of the shale and, at the same time, prevalence of heteroatomic compounds in it, on account of a pronounced discrepancy between the chemical composition of a formally syngenetic bitumen and that of the insoluble part of organic matter as well as due to the incompatibility of different group components of bitumen in respect to their individual chemical composition. The possible additional pathways of bitumen formation are discussed. The following genetic types of oil shale bitumens which, in various combinations, form actual bitumens, are suggested: 1) syngenetic (primary autochthonous), 2) allochthonous-epigenetic, of oil type, 3) allochthonous-epigenetic, hydrotransport, not directly related to the oil formation processes, 4) autochthonous-epigenetic, microbial and chemogenic.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn